

Marcin STOLAREK, Katarzyna PAŹDZIOR, Liliana KRZYSTEK, Stanisław LEDAKOWICZ

m.stolarek@gmail.com

Katedra Inżynierii Bioprocessowej, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka, Łódź

Makrokinetyka utleniania metanu w biofiltrach

Wstęp

Metan należy do gazów odpowiedzialnych za ocieplanie klimatu – jego potencjał cieplarniany jest 20-krotnie wyższy niż potencjał cieplarniany ditlenku węgla [1].

Emisja metanu może mieć miejsce zarówno ze źródeł naturalnych, jak i antropogenicznych (hodowle przeżuwaczy, uprawa ryżu i składowiska odpadów). Spośród źródeł antropogenicznych stosunkowo najłatwiej jest kontrolować składowiska odpadów – odpowiednia ich konstrukcja umożliwia zebranie powstającego biogazu.

Dopóki stężenie metanu w biogazie przekracza 35% mieszaninę tą można z powodzeniem spalać, odzyskując energię [2]. Poniżej 20% spalanie nie jest możliwe [2], a pojawia się zagrożenie wybuchem [3].

Jako rozwiązanie tego problemu zaproponowano bioutlenianie metanu za pomocą metanotroficznych bakterii mezofilnych występujących w warstwach nakładowych składowisk [4].

Kinetyka bioutleniania metanu najczęściej opisywana jest za pomocą modelu limitacji substratowej [1, 5]. W literaturze można spotkać jeszcze opisy empiryczne [3] i uwzględniające dyfuzję w biofilmie [1].

Niniejsza praca ma na celu przedstawienie prostego modelu kinetycznego umożliwiającego opis utleniania metanu w biofiltrach.

Materiały i metody

Badania doświadczalne prowadzono w biofiltrach o budowie segmentowej z przeciwprądowym lub współprądowym przepływem gazu przez kolumnę.

Budowa biofiltrów, sposób prowadzenia procesu oraz metody analityczne zostały przedstawione w publikacji [6].

Proces prowadzony był pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze w zakresie od 0 do 30°C. Ciśnienie cząstkowe metanu na wlocie wahało się w granicach od 0,16 do 0,38 bar (w zależności od reżimu prowadzenia procesu i temperatury).

Dopasowanie modeli kinetycznych i estymację wartości parametrów kinetycznych dokonywano z wykorzystaniem procedury optymalizacyjnej łączącej elementy metody *Gaussa-Newtona* oraz *quasi-Newtona* – zwanej DFNLP (*Shittkowski*, 1998), wbudowanej w program *Easysfit* (*Shittkowski*, Niemcy).

Omówienie wyników

Kolumna do bioutleniania metanu może być potraktowana jako reaktor przepływowy o działaniu ciągłym. W tego typu reaktorze kinetykę reakcji uzależnia się od drogi przepływu.

Celem sprawdzenia kinetyki reakcji w trakcie przepływu przez kolumnę dla każdego punktu kontrolnego obliczono średnią ze wszystkich wartości uzyskanych w trakcie prowadzenia procesu.

Sprawdzono trzy, najprostsze modele kinetyczne uwzględniające zależność szybkości reakcji od stężenia substratu:

1. kinetykę zerowego rzędu względem substratu (metanu) – równanie (1);
2. kinetykę pierwszego rzędu względem substratu – równanie (2);
3. kinetykę *Monoda* dla zużywania substratu – równanie (3).

$$\frac{dM}{dx} = k \quad (1)$$

gdzie:

M – ciśnienie cząstkowe metanu w gazie przepływającym przez kolumnę,

k – stała szybkości reakcji,

x – wysokość kolumny.

$$\frac{dM}{dx} = kM \quad (2)$$

$$\frac{dM}{dx} = v_{\max} \frac{M}{K_S + M} \quad (3)$$

gdzie:

v_{\max} – maksymalna, właściwa szybkość utylizacji metanu,

K_S – stała saturacji.

Najpierw sprawdzono powyższe modele dla metanu, a następnie do najlepszego modelu względem metanu dołożono analogiczne człony dla tlenu.

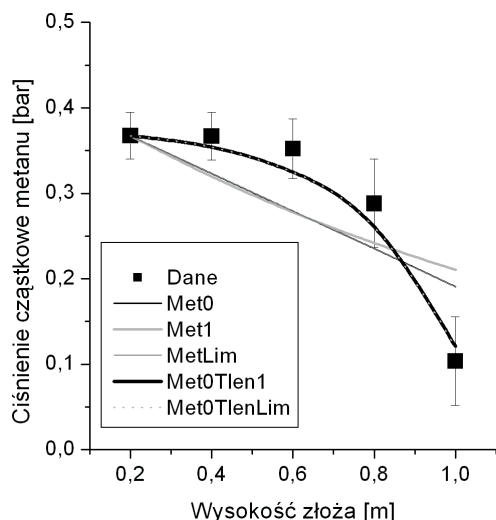
Na podstawie uzyskanych wyników dopasowania modeli kinetycznych do danych doświadczalnych (Tab. 1) można wysunąć wniosek, że uzyskane w reżimie przeciwprądowym dane najlepiej opisuje kinetyka zerowego rzędu. Świadczą o tym niższe wartości odchyłek, niż dla kinetyki pierwszego rzędu oraz pomijalnie małe wartości stałej saturacji w modelu limitacji substratowej (0 lub rzędu 10^{-34} bar).

Uwzględnienie limitacji tlenem umożliwiło uzyskanie znacznie lepszego dopasowania modelu do danych doświadczalnych (Tab. 1, Rys. 1). Przy czym zaobserwowano bardzo dużą stałą nasycenia tlenem – cztery rzędy wielkości większą niż ciśnienie cząstkowe tlenu oraz powiązany z tym wzrost stałej szybkości reakcji (Tab. 1). Tak duża wartość stałej nasycenia tlenem wskazuje na zależność pierwszorzędową między szybkością reakcji utleniania metanu a stężeniem tlenu. Rzeczywiście, uwzględnienie wpływu ciśnienia cząstkowego tlenu jako reakcji pierwszorzędowej prowadzi do uzyskania równie dobrych wyników dopasowania (Tab. 1, Rys. 1).

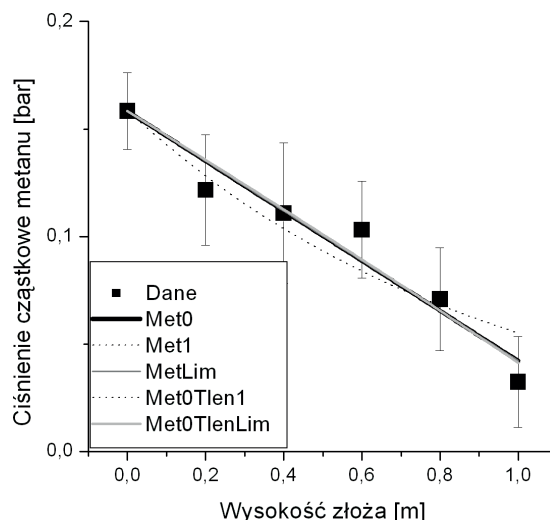
Najlepszy model dla reżimu przeciwprądowego można opisać równaniem (4):

Tab. 1. Wartości stałych kinetycznych dla reżimu przeciwprądowego

Temperatura	5°C	25°C	30°C
Zerowy rząd względem metanu			
k [bar·m ⁻¹]	0,221	0,254	0,234
Residuals [–]	0,036	0,046	0,028
Pierwszy rząd względem metanu			
k [m ⁻¹]	0,697	0,962	0,725
Residuals [–]	0,044	0,061	0,035
Limitacja substratowa względem metanu			
v_{\max} [bar·m ⁻¹]	0,221	0,254	0,234
K_S [bar]	$6 \cdot 10^{-33}$	$4 \cdot 10^{-34}$	0
Residuals [–]	0,036	0,046	0,028
Zerowy rząd względem metanu, pierwszy rząd względem tlenu			
k [m ⁻¹]	9,55	4,47	12,02
Residuals [–]	0,004	0,014	0,003
Zerowy rząd względem metanu, limitacja substratowa względem tlenu			
k [bar·m ⁻¹]	26 150	17 570	17 970
K_O [bar]	2 730	3 930	1 440
Residuals [–]	0,004	0,014	0,003



Rys. 1. Porównanie dopasowania modeli dla przepływu przeciwnieprądowego (dla procesu w temperaturze 5°C)



Rys. 2. Porównanie dopasowania modeli dla przepływu współprądowego (dla procesu w temperaturze 5°C)

$$\frac{dM}{dx} = kO \quad (4)$$

gdzie:

O – ciśnienie cząstkowe tlenu w gazie przepływającym przez kolumnę.

W przypadku współprądowego przepływu gazów najlepsze wyniki uzyskano również dla kinetyki zerowego rzędu (Tab. 2, Rys. 2) – najniższe wartości odchyłeń. Przy czym różnica w porównaniu do pozostałych

modeli kinetycznych jest mniejsza, niż w przypadku procesu przeciwnieprądowego. Podobnie jak dla procesu przeciwnieprądowego obserwowano zerowe bądź rzędu 10–32 bar wartości stałej saturacji metanem.

Ze względu na wysokie wartości ciśnienia cząstkowego tlenu (najniższe obserwowane były rzędu 0,1 bar) nie zaobserwowano wpływu ciśnienia cząstkowego tlenu na szybkość procesu utleniania metanu. Uzyskiwane krzywe (zarówno dla limitacji tlenem jak i kinetyki pierwszorzędowej względem tlenu) pokrywają się z krzywymi uzyskiwanymi dla kinetyki zerowego rzędu względem metanu (Rys. 2).

Najlepszy model dla reżimu współprądowego można opisać równaniem (5):

$$\frac{dM}{dx} = k \quad (5)$$

Podsumowanie

Makrokinetykę utleniania metanu w biofiltrach można ze stosunkowo niewielkim błędem opisać za pomocą bardzo prostego modelu.

Dla przepływu przeciwnieprądowego jest to kinetyka zerowego rzędu względem metanu i pierwszego rzędu względem tlenu.

Natomiast dla przepływu współprądowego najlepsze wyniki dała kinetyka zerowego rzędu względem obu substratów.

LITERATURA

- [1] J. Nikiema, G. Payre, M. Heitz: Rev. Environ. Sci. Biotechnol. **6**, 261 (2007).
- [2] R. Haubrichs, R. Widmann: Waste Manage. **26**, 408 (2006).
- [3] C. du Plessis, J. Strauss, E. Sebapalo, K.-H. Riedel: Fuel **82**, 1359 (2003).
- [4] S. Dever, G. Swarbrick, R. Stuetz: Waste Manage. **27**, 277 (2007).
- [5] A. De Visscher, M. Shippers, O. Cleemput: Biol Fertil Soils. **3**, 231 (2001).
- [6] M. Stolarek, L. Krzystek, S. Ledakowicz: Inż. Ap. Chem. **44**, nr 4, 99 (2005).

Badania finansowane z grantu PBZ MEiN 3/2/2006.

Tab. 2. Wartości stałych kinetycznych dla reżimu współprądowego

Temperatura	5°C	25°C	30°C
Zerowy rząd względem metanu			
k [bar·m ⁻¹]	0,116	0,0913	0,094
Residuals [–]	0,008	0,012	0,012
Pierwszy rząd względem metanu			
k [m ⁻¹]	1,06	0,59	0,60
Residuals [–]	0,014	0,017	0,017
Limitacja substratowa względem metanu			
v_{max} [bar·m ⁻¹]	0,116	0,0913	0,094
K_S [bar]	0	$4 \cdot 10^{-32}$	$9 \cdot 10^{-32}$
Residuals [–]	0,008	0,012	0,012
Zerowy rząd względem metanu, pierwszy rząd względem tlenu			
k [m ⁻¹]	0,94	0,80	0,85
Residuals [–]	0,007	0,01	0,01
Zerowy rząd względem metanu, limitacja substratowa względem tlenu			
k [bar·m ⁻¹]	980	1 580	1 930
K_O [bar]	1 050	1 970	2 270
Residuals [–]	0,007	0,01	0,01